

12/286325

PCT/JP99/04748

日 本 国 特 許 庁 EU

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

08.10.99  
REC'D 26 NOV 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 9月14日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第260194号

出 願 人

Applicant(s):

鐘淵化学工業株式会社

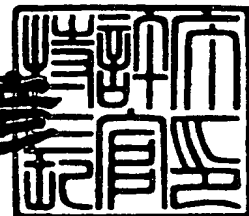
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年11月12日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特平11-3077930

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-3586

【提出日】 平成10年 9月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 8/00  
C08F 20/18

【発明の名称】 重合体及び組成物

【請求項の数】 16

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

    【氏名】 中川 佳樹

【発明者】

    【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業株式会社総合研究所神戸研究所

    【氏名】 北野 健一

【特許出願人】

    【識別番号】 000000941

    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

    【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005027

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 重合体及び組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）に、加水分解性の基を 2 つ以上有するケイ素化合物を反応させることにより、少なくとも一つの末端に末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を製造する方法。

【請求項 2】 重合体（I）の重合体主鎖が、（メタ）アクリル酸系モノマー、アクリロニトリル系モノマー、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーからなる群から選ばれるモノマーを重合して製造される請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 重合体（I）のシラノール基が一般式 1 で示されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。



（式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、いずれも炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、または炭素数 7～20 のアラルキル基、または  $(\text{R}')_3\text{Si}-$ （ $\text{R}'$  は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の  $\text{R}'$  は同一であってもよく、異なってもよい）で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^1$  または  $\text{R}^2$  が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$  は 0, 1, 2, または 3 を、また、 $b$  は 0, 1, または 2 を示す。 $m$  は 0～19 の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$  であることを満足するものとする。）

【請求項 4】 一般式 1 において  $m=0$  であることを特徴とする請求項 3 記載の方法。

【請求項 5】 ゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した、重合体（I）の重量平均分子量と数平均分子量の比が 1.8 未満である請求項 1～4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】 重合体（I）が、リビングラジカル重合により製造されたことを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】 リビングラジカル重合が原子移動ラジカル重合である請求項 6 記載の方法。

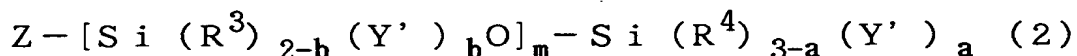
【請求項 8】 原子移動ラジカル重合の触媒とする金属錯体が銅、ニッケル、ルテニウム、鉄の錯体である請求項 7 記載の方法。

【請求項 9】 原子移動ラジカル重合の触媒が銅錯体である請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】 重合体 (I) が、末端に少なくとも一つのアルケニル基を有するビニル系重合体と、ケイ素原子に結合した加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物とのヒドロシリル化反応を行い、続いてこの加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造されることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】 ケイ素原子に結合した加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物が、クロロジメチルシランであることを特徴とする請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】 加水分解性の基を 2 つ以上有するケイ素化合物が下記一般式 2 で示されることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか一項に記載の方法。



(式中、 $R^3$  および  $R^4$  は、いずれも炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、または炭素数 7～20 のアラルキル基、または  $(R')$   $_3Si-$  ( $R'$  は炭素数 1～20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の  $R'$  は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^3$  または  $R^4$  が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y'$  は水酸基以外の加水分解性基を示す。 $Z$  は炭素数 1～20 のアルキル基、炭素数 6～20 のアリール基、または炭素数 7～20 のアラルキル基、または  $(R')_3Si-$  ( $R'$  は上記と同じ) あるいは、水酸基以外の加水分解性基を示す。 $a$  は 0, 1, 2, または 3 を、また、 $b$  は 0, 1, または 2 を示す。 $m$  は 0～19 の整数である。ただし、 $Z$  が加水分解性基の場合、 $a+mb \geq 1$  であることを満足し、 $Z$  が加水分解性基でない場合、 $a+mb \geq 2$  であることを満足するものとする。)

【請求項 13】一般式 2 における加水分解性基 (Y' 及び Z) が、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基からなる群から選ばれる基である請求項 12 記載の方法。

【請求項 14】一般式 2 において  $m = 0$  である場合の請求項 12 又は 13 記載の方法。

【請求項 15】請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の方法により得ることができる、少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体。

【請求項 16】請求項 15 記載の少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体、該重合体の製造方法及び該重合体を用いた硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

分子内に架橋性シリル基を有するビニル系重合体、特に (メタ) アクリル系重合体は、主鎖と架橋点の高い耐候性を利用して、高耐候性塗料として利用されている。これらの (メタ) アクリル系重合体は、通常、架橋性シリル基を有する (メタ) アクリル系モノマーを他のモノマーと共重合する方法により製造されるので、架橋性シリル基が分子鎖中の任意の位置に存在しており、従ってゴム用途に用いるのは困難である。一方、架橋性シリル基を分子末端に有する (メタ) アクリル系重合体を製造して、シーリング材や接着剤に利用しようとする試みがある。分子末端に架橋性シリル基を有する (メタ) アクリル系重合体の製造法としては、例えば、特公平 3-14068 において、(メタ) アクリル系モノマーを、架橋性シリル基含有メルカプタン、架橋性シリル基を有するジスルフィド、および架橋性シリル基を有するラジカル重合開始剤の存在下に重合させる方法が、また、特公平 4-55444 において、アクリル系モノ

マーを架橋性シリル基含有ヒドロシラン化合物、またはテトラハロシランの存在下に重合させる方法が開示されている。また、特開平6-211922には、水酸基含有ポリスルフィドを開始剤に対して大量に用いることにより、まず末端に水酸基を有するアクリル系重合体を合成し、さらに水酸基を変換することを特徴とする、末端に架橋性シリル基を有する（メタ）アクリル系重合体の製造法が記載されている。

#### 【0003】

一方、架橋性シリル基の中で、ケトオキシモ基、アシロキシ基等は反応性が高く、その反応性の高さを利用して特にシリコーンの分野では良く利用されている。しかし、シリコーン以外のケトオキシモ基、アシロキシ基等を末端に有する重合体は上述のように製造が困難なためほとんど知られていない。

#### 【0004】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従って本発明は、構造が良く制御された、少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体及びその製造方法を提供し、その重合体を用いた硬化性組成物を提供することを課題とする。

#### 【0005】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）に、加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物を反応させることにより、少なくとも一つの末端に末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を製造する方法である。なお本発明において加水分解性シリル基とは、ケイ素原子に加水分解性が結合してなる基を意味する。

#### 【0006】

本発明の重合体（I）は、好ましくは分子量分布が狭い。

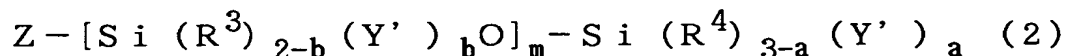
本発明の重合体（I）は、好ましくはリビングラジカル重合により製造され、さらに好ましくは原子移動ラジカル重合により製造される。

本発明の重合体（I）は、好ましくは、末端に少なくとも一つアルケニル基を有するビニル系重合体に、ケイ素原子に結合した加水分解性基とヒドロシリ

ル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行い、続いてケイ素原子に結合した加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造される。

# 【0007】

本発明の加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物は、限定はされないが、下記一般式2で示される。



(式中、 $R^3$ および $R^4$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')$ <sub>3</sub>Si- $(R')$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^3$ または $R^4$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y'$ は水酸基以外の加水分解性基を示す。 $Z$ は炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')$ <sub>3</sub>Si- $(R')$ は上記と同じ)あるいは、水酸基以外の加水分解性基を示す。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $Z$ が加水分解性基の場合、 $a+mb \geq 1$ であることを満足し、 $Z$ が加水分解性基でない場合、 $a+mb \geq 2$ であることを満足するものとする。)

本発明は、本発明の方法により得ることができる、少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体でもある。この重合体は、本発明の方法により製造されるものに限定されるものではない。

# 【0008】

本発明の少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体は、硬化性組成物として利用される。

# 【0009】

## 【発明の実施の形態】

本発明は、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体(I)に、ケイ素原子に結合した加水分解性基を2つ以上有するケイ素化合物を

反応させることにより、少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を製造する方法である。

# <<重合体 (I) の説明>>

まず、以下に重合体 (I) について説明する。

【0010】

末端のシラノール基としては、限定はされないが、一般式 1 で示されるものが例示される。

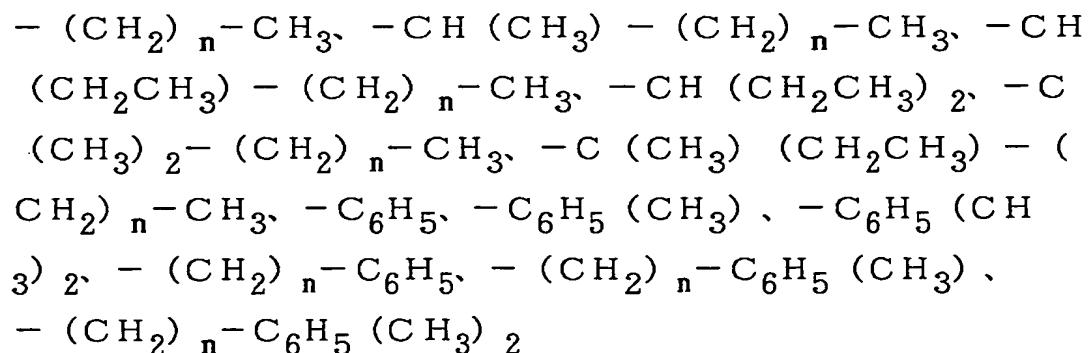


(式中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、いずれも炭素数 1~20 のアルキル基、炭素数 6~20 のアリール基、または炭素数 7~20 のアラルキル基、または  $(\text{R}')_3\text{Si}-$  ( $\text{R}'$  は炭素数 1~20 の 1 価の炭化水素基であって、3 個の  $\text{R}'$  は同一であってもよく、異なってもよい) で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $\text{R}^1$  または  $\text{R}^2$  が 2 個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $a$  は 0, 1, 2, または 3 を、また、 $b$  は 0, 1, または 2 を示す。 $m$  は 0~19 の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$  であることを満足するものとする。)

限定はされないが、一般式 1 において  $m=0$  であるシラノール基が好ましい。

【0011】

$\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  の具体例としては、限定はされないが、次のようなものが挙げられる。



( $n$  は 0 以上の整数で、各基の合計炭素数は 20 以下)

本発明のシラノール基としては、さらに具体的には、 $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}$



H基が好ましい。

【0012】

本発明のビニル系重合体(I)の主鎖を形成するモノマーとしては特に限定されず、各種のものをを用いることができる。例示するならば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸-3-メトキシブチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-2-アミノエチル、 $\gamma$ -(メタクリロイルオキシプロピル)トリメトキシシラン、(メタ)アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ)アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-トリフルオロメチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ)アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ)アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ)アクリル酸2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ)アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ)アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等

のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアシルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等が挙げられる。これらは、単独で用いても良いし、複数を共重合させても構わない。共重合する際にはランダム共重合でも、ブロック共重合でも構わない。これらのモノマーのなかでも、生成物の物性等から、メタ（アクリル）系モノマー、アクリロニトリル系単量体、芳香族ビニル系モノマー、フッ素含有ビニル系モノマー及びケイ素含有ビニル系モノマーが好ましい。より好ましくは、アクリル酸エステル系モノマー及びメタクリル酸エステル系モノマーであり、更に好ましくは、アクリル酸ブチルである。本発明においては、これらの好ましいモノマーを他のモノマーと共重合させても構わなく、その際は、これらの好ましいモノマーが重量比で40%含まれていることが好ましい。なお上記表現形式で例えば（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸および／あるいはメタクリル酸を表す。

#### 【0013】

本発明の重合体（I）の分子量分布、すなわち重量平均分子量（ $M_w$ ）と数平均分子量（ $M_n$ ）の比（ $M_w/M_n$ ）については特に制限はない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、さらに好まし

くは 1.6 以下、さらに好ましくは 1.5 以下、さらに好ましくは 1.4 以下、さらに好ましくは 1.3 以下である。分子量分布の測定は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムや THF を、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算で求めることができる。

#### 【0014】

本発明の重合体 (I) の分子量については特に制限はないが、500~100000 の範囲にあるのが好ましい。分子量が 500 以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000 以上であると、取り扱いが困難になる場合がある。

#### <シラノール末端重合体の製造>

以下に本発明の少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I) の製造法について説明するが、ここに示される方法に限定されるものではない。シラノール含有性重合体の適当な合成法については、*Advances in Inorganic Chemistry* vol. 42, p. 142 (1995) の P. D. Lickiss の論文を参照できる。

#### 【0015】

基本的には、本発明の重合体 (I) は、限定はされないが、ビニル系モノマーの重合を行い、これになんらかの方法でアルケニル基を末端に導入し、ケイ素原子に結合した加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行い、続いてこの加水分解性基を加水分解し、シラノール基に変換することにより製造される。

#### 【0016】

この工程について詳細に説明する。

#### <重合>

アルケニル基を含む特定の官能基を有するビニル系重合体を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に

共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類できる。

【0017】

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であるが、この方法では特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されないので、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、逆に少量使用ではこの特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題点がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0018】

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

「連鎖移動剤法」は、官能化率の高い重合体を得ることが可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題点もある。

【0019】

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御の難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い ( $M_w/M_n$  が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量は自由にコントロールすることができる。

【0020】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合

体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

#### 【0021】

「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされている。その例としては、たとえばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」(Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP)などがあげられる。

#### 【0022】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えばMatyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/182

47号公報あるいはSawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

#### 【0023】

本発明において、これらのうちどの方法を使用するかは特に制約はないが、制御の容易さなどから原子移動ラジカル重合法が好ましい。

まず、ニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる方法について説明する。この重合では一般に安定なニトロキシフリーラジカル ( $=N-O\cdot$ ) をラジカルキャッピング剤として用いる。このような化合物類としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-置換-1-ピペリジニルオキシラジカルや2, 2, 5, 5-置換-1-ピロリジニルオキシラジカル等、環状ヒドロキシアミンからのニトロキシフリーラジカルが好ましい。置換基としてはメチル基やエチル基等の炭素数4以下のアルキル基が適当である。具体的なニトロキシフリーラジカル化合物としては、限定はされないが、2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジニルオキシラジカル (TEMPO)、2, 2, 6, 6-テトラエチル-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-オキソ-1-ピペリジニルオキシラジカル、2, 2, 5, 5-テトラメチル-1-ピロリジニルオキシラジカル、1, 1, 3, 3-テトラメチル-2-イソインドリニルオキシラジカル、N, N-ジ-*t*-ブチルアミンオキシラジカル等が挙げられる。ニトロキシフリーラジカルの代わりに、ガルビノキシル (galvinoxyl) フリーラジカル等の安定なフリーラジカルを用いても構わない。

#### 【0024】

上記ラジカルキャッピング剤はラジカル発生剤と併用される。ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤との反応生成物が重合開始剤となって付加重合性モノマーの重合が進行すると考えられる。両者の併用割合は特に限定されるものではないが、ラジカルキャッピング剤1モルに対し、ラジカル開始剤0.1～10モルが適当である。

#### 【0025】

ラジカル発生剤としては、種々の化合物を使用することができるが、重合温

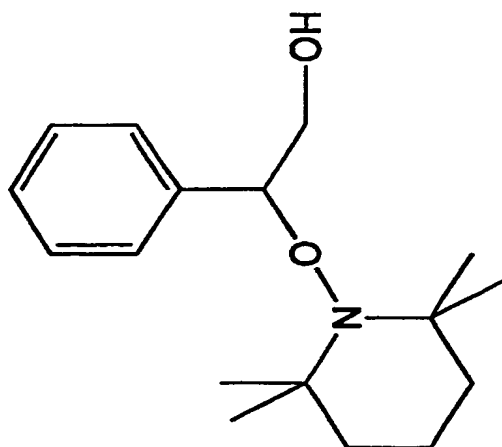
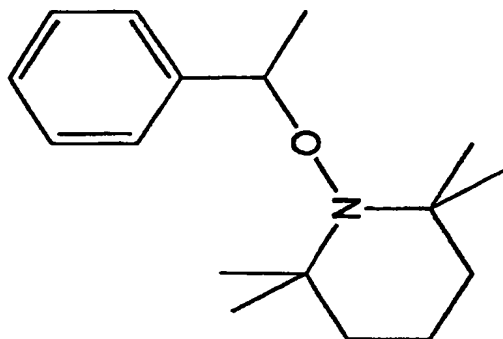
度条件下で、ラジカルを発生しうるパーオキシドが好ましい。このパーオキシドとしては、限定はされないが、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジクミルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド類、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-*t*-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート類、*t*-ブチルパーオキシオクトエート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等のアルキルパーエステル類等がある。特にベンゾイルパーオキシドが好ましい。さらに、パーオキシドの代わりにアゾビスイソブチロニトリルのようなラジカル発生性アゾ化合物等のラジカル発生剤も使用しうる。

## 【0026】

Macromolecules 1995, 28, 2993で報告されているように、ラジカルキャッピング剤とラジカル発生剤を併用する代わりに、下図のようなアルコキシアミン化合物を開始剤として用いても構わない。

## 【0027】

【化 1】



【0028】

アルコキシアミン化合物を開始剤として用いる場合、それが上図で示されているような水酸基等の官能基を有するものを用いると末端に官能基を有する重合体を得られる。これを本発明の方法に利用すると、末端に官能基を有する星型重合体を得られる。

上記のニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いる重合で用いられるモノマー、溶媒、重合温度等の重合条件は、限定されないが、次に説明する原子移動ラジカル重合について用いるものと同様で構わない。

【0029】

次に、本発明のリビングラジカル重合としてより好ましい原子移動ラジカル

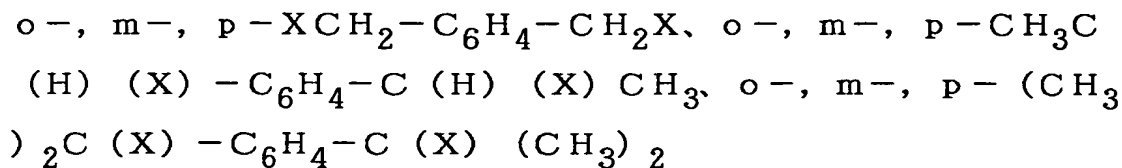


重合法について説明する。

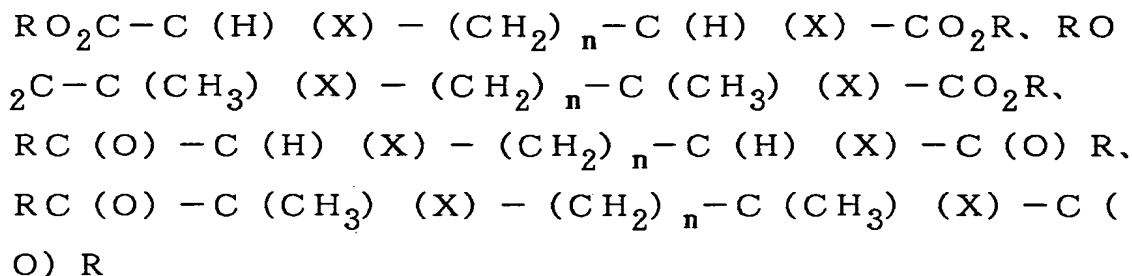
この原子移動ラジカル重合では、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物（例えば、 $\alpha$  位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物）、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等が開始剤として用いられる。

【0030】

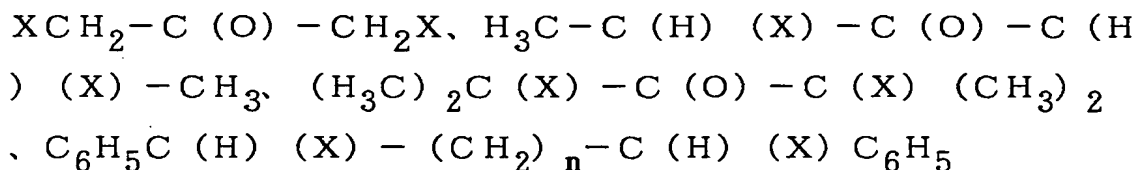
この重合法を用いて架橋性のビニル系重合体を得るために、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物が開始剤として用いられる。それらの具体例としては、



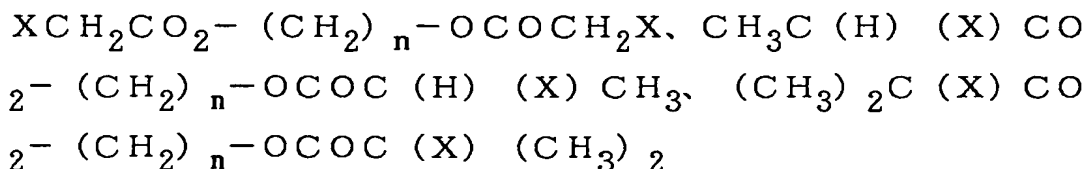
（ただし、上記式中、 $C_6H_4$  はフェニレン基を表す。X は塩素、臭素、またはヨウ素を表す）



（上記式中、R は炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を表す。n は0～20の整数を表し、X は塩素、臭素、ヨウ素を表す）



（上記式中、X は塩素、臭素またはヨウ素を表し、n は0～20の整数を表す）



(上記式中、nは1～20の整数を表す)

$\text{XCH}_2\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{X}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})$   
 $\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CH}_3$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{X})(\text{C}$   
 $\text{H}_3)_2$ 、o-, m-, p- $\text{XCH}_2\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCOCH}_2\text{X}$ 、o  
 -, m-, p- $\text{CH}_3\text{C}(\text{H})(\text{X})\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCOC}(\text{H})(\text{X})$   
 $\text{CH}_3$ 、o-, m-, p- $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{CO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCO}$   
 $\text{C}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$ 、o-, m-, p- $\text{XSO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{X}$

(上記式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す)

重合触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されないが、好ましくは周期律表第7族、8族、9族、10族、または11族元素を中心金属とする金属錯体である。更に好ましいものとして、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げられる。なかでも、銅の錯体が好ましい。1価の銅化合物を具体的に例示するならば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等である。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子が添加される。また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体( $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ )も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類が添加される。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体( $\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体( $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ )、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体( $\text{NiBr}_2(\text{PBu}_3)_2$ )も、触媒として好適である。

【0031】

この重合において用いられるビニル系のモノマーとしては特に制約はなく、既に例示したものをすべて好適に用いることができる。

上記重合反応は、無溶媒又は各種の溶媒中で行うことができる。溶媒として

は、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。また、エマルジョン系もしくは超臨界流体CO<sub>2</sub>を媒体とする系においても重合を行うことができる。

#### 【0032】

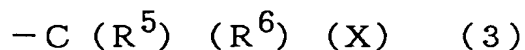
この重合は、限定はされないが、0～200℃の範囲で行うことができ、好ましくは、室温～150℃の範囲である。

#### ＜アルケニル基導入＞

末端にアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は、以下の(A)～(C)において具体的に例示して説明するがこれらに限定されるものではない。

(A) ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法。

(B) ハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、このハロゲンをアルケニル基含有官能基に置換する方法。このハロゲン基としては、限定はされないが、一般式3で示されるものが好ましい。



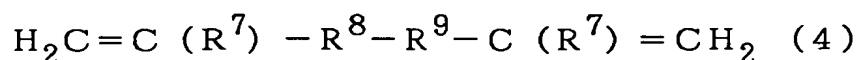
(式中、R<sup>5</sup>およびR<sup>6</sup>はビニル系モノマーのエチレン性不飽和基に結合した基を表す。Xは塩素、臭素またはヨウ素を表す。)

(C) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法。

#### 【0033】

上記合成法 (A) の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる (A-a) ~ (A-b) の方法などを挙げることができる。

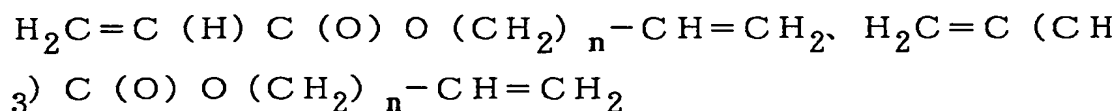
(A-a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式 4 等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。



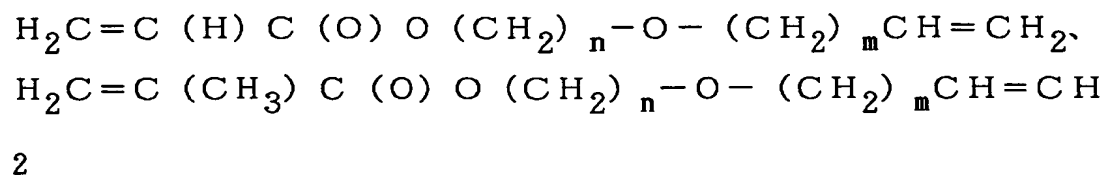
式中、 $\text{R}^7$  は水素またはメチル基を表し、互いに同一であっても異なってもよい。 $\text{R}^8$  は  $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$  (エステル基)、または  $o-$ ,  $m-$  もしくは  $p-$  フェニレン基を表す。 $\text{R}^9$  は直接結合、または 1 個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数 1 ~ 20 の 2 価の有機基を表す。 $\text{R}^8$  がエステル基のものは (メタ) アクリレート系化合物、 $\text{R}^8$  がフェニレン基のものはスチレン系の化合物である。上記一般式 4 における  $\text{R}^9$  としては、メチレン、エチレン、プロピレン等のアルキレン基； $o-$ ,  $m-$ ,  $p-$  フェニレン基；ベンジル基等のアラルキル基； $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$  や  $-\text{O}-\text{CH}_2-$  等のエーテル結合を含むアルキレン基等が例示される。

#### 【0034】

上記一般式 4 の化合物の中でも、入手が容易であるという点から下記のもの好ましい。

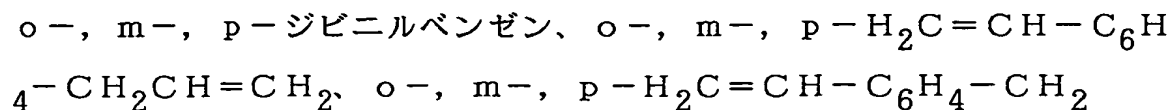


上記の各式において、 $n$  は 0 ~ 20 の整数を表す。



2

上記の各式において、 $n$  は 1 ~ 20 の整数、 $m$  は 0 ~ 20 の整数を表す。



$-C(CH_3)=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-CH_2$   
 $CH_2CH=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-OCH_2C$   
 $H=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-OCH_2-C(CH_3)$   
 $=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-OCH_2CH_2C$   
 $H=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-C(CH_3)$   
 $=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-CH_2CH$   
 $=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-CH_2C(CH_3)$   
 $=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-CH_2$   
 $CH_2CH=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-O$   
 $CH_2CH=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=C(CH_3)-C_6H_4-O$   
 $CH_2-C(CH_3)=CH_2$ , o-, m-, p- $H_2C=C(CH_3)-C$   
 $_6H_4-OCH_2CH_2CH=CH_2$

上記の各式において、 $C_6H_4$ はフェニレン基を表す。

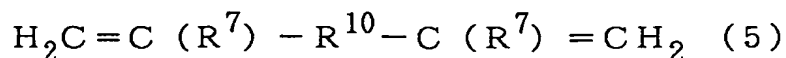
【0035】

なお、上記重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に制限はないが、リビングラジカル重合において、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(A-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

【0036】

このような化合物としては特に限定されないが、一般式5に示される化合物等が挙げられる。



式中、 $R^7$ は水素またはメチル基を表し、互いに同一でも異なってもよい。 $R^{10}$ は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1~20の2価の有機基を表す。

## 【0037】

上記一般式5に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンが好ましい。

上記合成法(A)の重合体主鎖に直接アルケニル基を導入することによる、アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、一分子当たりに導入されるアルケニル基の制御がより容易である点から(A-b)の方法が好ましい。

## 【0038】

上記合成法(B)における重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法は原子移動ラジカル重合法が好ましい。この重合体のハロゲンをアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(B-a)～(B-d)の方法などを挙げることができる。

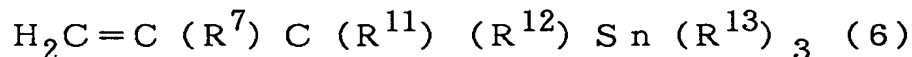
## 【0039】

(B-a) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体にアルケニル基を有する各種の有機金属化合物を作用させてハロゲンを置換する方法。

このような有機金属化合物としては、有機リチウム、有機ナトリウム、有機カリウム、有機マグネシウム、有機錫、有機ケイ素、有機亜鉛、有機銅等が挙げられる。特に一般式3のハロゲンと選択的に反応し、カルボニル基との反応性が低いという点で、有機錫、有機銅化合物が好ましい。

## 【0040】

アルケニル基を有する有機錫化合物としては、特に制限はないが、下記一般式6で示される化合物が好ましい。



式中、 $\text{R}^7$ は上述したものと同様である。 $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{12}$ は水素、または炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基、または炭素数7～10のアラルキル基を表し、これらは互いに同じであっても異なってもよい。

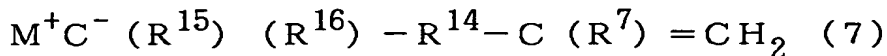
。R<sup>13</sup>は、炭素数1～10のアルキル基、アリール基、またはアラルキル基を表す。

#### 【0041】

上記一般式6の有機錫化合物の具体例を示すならば、アリルトリブチル錫、アリルトリメチル錫、アリルトリ（n-オクチル）錫、アリルトリ（シクロヘキシル）錫等が例示される。アルケニル基を有する有機銅化合物としては、ジビニル銅リチウム、ジアリル銅リチウム、ジイソプロペニル銅リチウム等が例示される。

#### 【0042】

（B-b）重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式7等で表されるアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。



（式中、R<sup>7</sup>は上述したものと同様である。M<sup>+</sup>はアルカリ金属イオンまたは4級アンモニウムイオンを表す。R<sup>14</sup>は1個以上のエーテル結合を含んでいてもよい炭素数1～20の2価の有機基を表す。R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>はともにカルバニオンC<sup>-</sup>を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基を表す。R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>の電子吸引基としては、-CO<sub>2</sub>R（エステル基）、-C(O)R（ケト基）、-CON(R<sub>2</sub>)（アミド基）、-COSR（チオエステル基）、-CN（ニトリル基）、-NO<sub>2</sub>（ニトロ基）等が挙げられる。置換基Rは炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基または炭素数7～20のアラルキル基であり、好ましくは炭素数1～10のアルキル基もしくはフェニル基である。R<sup>15</sup>およびR<sup>16</sup>としては、-CO<sub>2</sub>R、-C(O)Rおよび-CNが特に好ましい。）

アルカリ金属イオンとしてはリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンが、また、4級アンモニウムイオンとしては、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリメチルドデシルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウ

ムイオン等が具体例として挙げられる。

【0043】

上記一般式7のカルバニオンは、その前駆体に対して塩基性化合物を作用させ、活性プロトンを引き抜くことによって得ることができる。

一般式7のカルバニオンの前駆化合物としては以下のような化合物が例示できる。

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}(\text{O})\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CN})_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{CN})_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{CN})_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{NO}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{NO}_2$ 、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2$



$\text{H}_5)$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、  
 $\text{o-}, \text{m-}, \text{p-}\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$ 、  
 $\text{o-}, \text{m-}, \text{p-}\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)$

上記式中、 $n$ は1～10の整数を表す。

【0044】

上記化合物からプロトンを引き抜き一般式7のカルバニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用される。これらの塩基性化合物としては以下のような化合物が例示できる。

ナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属；ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、リチウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムエトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウム-*tert*-ブトキシド、カリウム-*tert*-ブトキシド等の金属アルコキシド；炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム等の炭酸塩；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水酸化物；水素化ナトリウム、水素化カリウム、メチルリチウム、エチルリチウム等の水素化物；*n*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド、リチウムヘキサメチルジシラジド等の有機金属；アンモニア；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン等のアルキルアミン；テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン等のポリアミン；ピリジン、ピコリン等のピリジン系化合物等

塩基性化合物の使用量は前駆物質に対して当量または小過剰量用いればよく、好ましくは1～1.2当量である。

【0045】

上記のカルバニオンとして4級アンモニウム塩も使用できる。この場合、カルボン酸化合物のアルカリ金属塩であるものを調製し、これに4級アンモニウムハライドを作用させることによって得られる。4級アンモニウムハライドとしては、テトラメチルアンモニウムハライド、テトラエチルアンモニウムハライド、トリメチルベンジルアンモニウムハライド、トリメチルドデシルアンモ

ニウムハライド、テトラブチルアンモニウムハライド等が例示される。

【0046】

上記前駆化合物と塩基性化合物を反応させる際に用いられる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、アニソール、ジメトキシベンゼン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒等が挙げられる。これらは、単独又は2種以上を混合して用いることができる。

【0047】

上記の前駆体に塩基性化合物を作用させることにより一般式7で表されるカルバニオンが調製され、重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3のハロゲン末端を有するビニル系重合体と反応させることにより、目的とするアルケニル基を末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

(B-c) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンとし、しかる後に、アルケニル基を有する求電子化合物と反応させる方法。

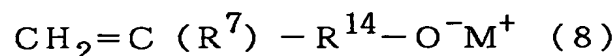
【0048】

金属単体としては、生成するエノレートアニオンが他のエステル基を攻撃したり転移するような副反応を起こしにくいという点で亜鉛が特に好ましい。アルケニル基を有する求電子化合物としては各種のものを使用することができる。例えば、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基を有するカルボニル化合物、アルケニル基を有するイソシ

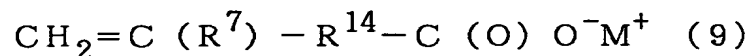
アネート化合物、アルケニル基を有する酸ハロゲン化物等である。これらのうち、ハロゲンやアセチル基のような脱離基を有するアルケニル基含有化合物を用いると、主鎖に炭素以外の原子が導入されず、ビニル系重合体の耐候性が失われないので好ましい。

【0049】

(B-d) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式8等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式9等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。



(式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^{14}$ および $\text{M}^+$ は上述したものと同様である。)



(式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^{14}$ および $\text{M}^+$ は上述したものと同様である。)

一般式8および9で表されるオキシアニオンの前駆化合物としては以下のよう化合物：

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$  ( $n$ は、2~20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{OH}$ 等のアルコール性水酸基含有化合物； $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 、 $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ 、 $\text{p}-\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ 等のフェノール性水酸基含有化合物； $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$ 、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$  ( $n$ は、2~20の整数を表す。)、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$

$-(CH_2)_n-OC(O)-(CH_2)_m-C(O)-OH$  (m及びnは、同一又は異なって、0～19の整数を表す。)、o-, m-, p- $H_2C=CH-C_6H_4-C(O)-OH$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-CH_2-C_6H_4-C(O)-OH$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-CH_2-O-C_6H_4-C(O)-OH$ 、o-, m-, p- $H_2C=CH-(CH_2)_n-OC(O)-C_6H_4-C(O)-OH$  (nは、0～13の整数を表す。)等のカルボキシ基含有化合物；

等が挙げられる。

#### 【0050】

上記の化合物からプロトンを引き抜き上記一般式8あるいは9のアニオンとするためには各種の塩基性化合物が使用され、その具体例としては、前述の一般式7のカルバニオンを調製する際に用いられる塩基性化合物がすべて好適に使用される。また、反応溶媒についてもカルバニオンを調製する際に用いられるものがすべて好適に使用される。

#### 【0051】

上記合成法(B)の中では、高い比率でアルケニル基を導入することができることから、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒として用いる原子移動ラジカル重合法によって得られた重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを(B-d)の方法により変換することによりアルケニル基を導入する方法が好ましい。(B-d)の方法の中では一般式9等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させる方法がより好ましい。

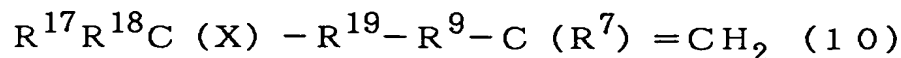
#### 【0052】

有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホン化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する原子移動ラジカル重合法を用いることを特徴とするビニル系重合体の製造法において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端が重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3の構造を有するビ

ニル系重合体を得ることができる。このようにして得られる重合体の停止末端のハロゲンをアルケニル基含有置換基に変換すれば、両末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。その変換方法としては、既に記載した方法を使用することができる。

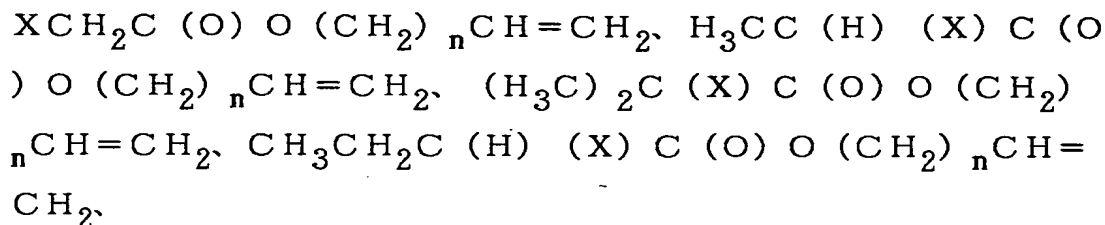
【0053】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としては特に制限はないが、例えば、下記一般式(10)に示す構造を有するものが例示される。



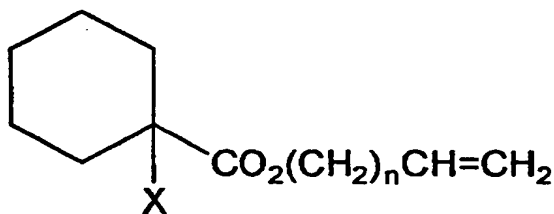
(式中、 $R^7$ 、 $R^9$ およびXは上述したものと同様である。 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ は水素または炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、炭素数7~20のアラルキル基、または他端において相互に連結したものを表す。 $R^{19}$ は $-C(O)O-$ (エステル基)、 $-C(O)-$ (ケト基)、または $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す。)

一般式10で表されるアルケニル基を有する有機ハロゲン化物の具体例としては、



【0054】

【化2】



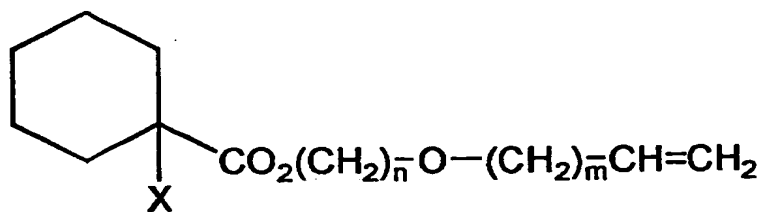
【0055】

上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0~20の整数を表す。

$XCH_2C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ ,  $H_3CC(H)$   
 $(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ ,  $(H_3C)_2$   
 $C(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ ,  $CH_3CH_2$   
 $C(H)(X)C(O)O(CH_2)_nO(CH_2)_mCH=CH_2$ ,

【0056】

【化3】



【0057】

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を、mは0～20の整数を表す。

$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ ,  $o, m, p-$   
 $CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$ ,  $o, m,$   
 $p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-CH=CH_2$

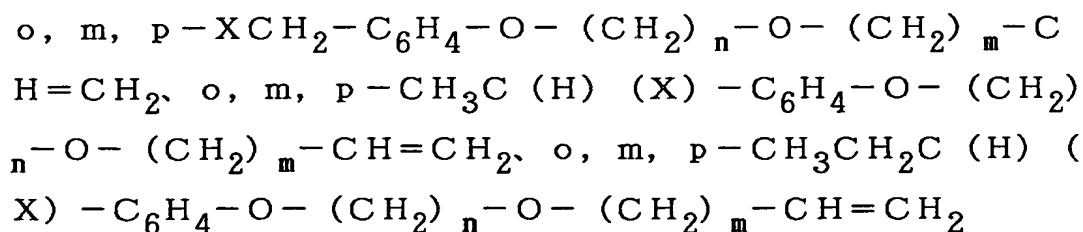
上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。

$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH=$   
 $CH_2$ ,  $o, m, p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-(CH_2)_n-O-$   
 $(CH_2)_m-CH=CH_2$ ,  $o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C$   
 $_6H_4-(CH_2)_n-O-(CH_2)_mCH=CH_2$

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す。

$o, m, p-XCH_2-C_6H_4-O-(CH_2)_n-CH=CH_2$ ,  $o, m,$   
 $p-CH_3C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-CH=CH_2$ ,  
 $o, m, p-CH_3CH_2C(H)(X)-C_6H_4-O-(CH_2)_n-CH=$   
 $CH_2$

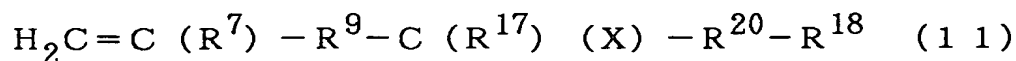
上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表し、nは0～20の整数を表す。



上記の各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは1～20の整数を表し、mは0～20の整数を表す。

【0058】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物としてはさらに一般式11で示される化合物が挙げられる。



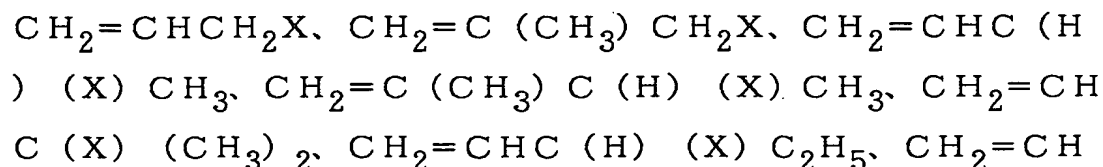
式中、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、Xは上述したものと同様である。 $R^{20}$ は、直接結合、 $-C(O)O-$  (エステル基)、 $-C(O)-$  (ケト基)、または、 $o-$ 、 $m-$ 、 $p-$ フェニレン基を表す。

【0059】

$R^9$ は直接結合、または炭素数1～20の2価の有機基（1個以上のエーテル結合を含んでいても良い）であるが、直接結合である場合は、ハロゲンの結合している炭素にビニル基が結合しており、ハロゲン化アリル化物である。この場合は、隣接ビニル基によって炭素-ハロゲン結合が活性化されているので、 $R^{20}$ として $C(O)O$ 基やフェニレン基等を有する必要は必ずしもなく、直接結合であってもよい。 $R^9$ が直接結合でない場合は、炭素-ハロゲン結合を活性化するために、 $R^{17}$ としては $C(O)O$ 基、 $C(O)$ 基、フェニレン基が好ましい。

【0060】

上記一般式11の化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。



$C(H)(X)CH(CH_3)_2$ 、 $CH_2=CHC(H)(X)C_6H_5$ 、 $C$   
 $H_2=CHC(H)(X)CH_2C_6H_5$ 、 $CH_2=CHCH_2C(H)(X)$   
 $-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2$   
 $=CH(CH_2)_3C(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CH(CH_2)_8C$   
 $(H)(X)-CO_2R$ 、 $CH_2=CHCH_2C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $C$   
 $H_2=CH(CH_2)_2C(H)(X)-C_6H_5$ 、 $CH_2=CH(CH_2)$   
 $_3C(H)(X)-C_6H_5$

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。Rは炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アラルキル基を表す。

【0061】

アルケニル基を有するハロゲン化スルホニル化合物は、具体的には下記の化合物を例示できる。

$o-$ 、 $m-$ 、 $p-CH_2=CH-(CH_2)_n-C_6H_4-SO_2X$ 、 $o-$ 、  
 $m-$ 、 $p-CH_2=CH-(CH_2)_n-O-C_6H_4-SO_2X$

上記各式において、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を表す。nは0～20の整数を表す。

【0062】

アルケニル基を有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤として用いると、片末端がアルケニル基、他の末端がハロゲン基、好ましくは一般式3で示されるハロゲン末端の重合体を得ることができる。この重合体のハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、ハロゲン末端どうしをカップリングさせることによって、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。

【0063】

末端ハロゲンを置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有するものとしては特に制限はないが、ポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、およびそれらの塩、アルカリ金属硫化物等が好ましい。これら化合物の具体例としては下記の化合物を例示できる。

エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール



ル、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2, 3-ブタンジオール、ピナコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 4-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 2-シクロペンタンジオール、1, 3-シクロペンタンジオール、1, 2-シクロヘキサンジオール、1, 3-シクロヘキサンジオール、1, 4-シクロヘキサンジオール、グリセロール、1, 2, 4-ブタントリオール、カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 2'-ビフェノール、4, 4'-ビフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、4, 4'-イソプロピリデンフェノール、3, 3'-(エチレンジオキシ)ジフェノール、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジヒドロキシ-p-キシレン、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、ピロガロール、1, 2, 4-ベンゼントリオール等のポリオール；および、上記ポリオール化合物のアルカリ金属塩；

エチレンジアミン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 2-ジアミノ-2-メチルプロパン、1, 5-ジアミノペンタン、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジアミン、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 7-ヘプタンジアミン、1, 8-オクタンジアミン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノデカン、1, 12-ジアミノドデカン、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、1, 2-ジアミノシクロヘキサン、1, 3-ジアミノシクロヘキサン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-フェニレンジアミン、1, 3-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジアミノ-p-キシレン等のポリアミン；および上記ポリアミン化合物のアルカリ金属塩；

シュウ酸、マロン酸、メチルマロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタル酸、アジピン酸、1, 7-ヘプタンジカルボン酸、1,

8-オクタンジカルボン酸、1, 9-ノナンジカルボン酸、1, 10-デカンジカルボン酸、1, 11-ウンデカンジカルボン酸、1, 12-ドデカンジカルボン酸、1, 2-シクロペンタンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1, 2, 3-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4, 5-ベンゼンテトラカルボン酸等のポリカルボン酸；および上記ポリカルボン酸のアルカリ金属塩；

1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 4-ブタンジチオール、2, 3-ブタンジチオール、1, 5-ペンタンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、1, 7-ヘプタンジチオール、1, 8-オクタンジチオール、1, 9-ノナンジチオール、2-メルカプトエチルエーテル、p-キシレン- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ジチオール、1, 2-ベンゼンジチオール、1, 3-ベンゼンジチオール、1, 4-ベンゼンジチオール、等のポリチオール；および、上記ポリチオール化合物のアルカリ金属塩；

硫化リチウム、硫化ナトリウム、硫化カリウム。

#### 【0064】

上記のポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオールを用いる際は、置換反応を促進させるために、塩基性化合物が併用され、その具体例としては、既に例示したものが挙げられる。

上記合成法(C)の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いて、この水酸基をアルケニル基含有官能基に置換する方法としては特に限定されないが、具体的には次に述べる(C-a)～(C-d)の方法などを挙げることができる。

#### 【0065】

なお、上記の水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、後述する(D-a)～(D-i)の方法により得ることができる。

(C-a) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の水酸基に、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリル

のようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0066】

(C-b) 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物とを反応させる方法。

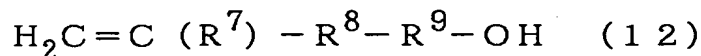
(C-c) ピリジン等の塩基存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を(メタ)アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物と反応させる方法。

【0067】

(C-d) 酸触媒の存在下、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体とアクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸とを反応させる方法。

(C)の方法で用いる水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の製造方法は以下に示す(D-a)～(D-f)のような方法が例示されるが、これらの方法に限定されるものではない。

(D-a) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、下記一般式12等で表される一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を第2のモノマーとして反応させる方法。



式中、 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ および $\text{R}^9$ は上述したものと同様である。

【0068】

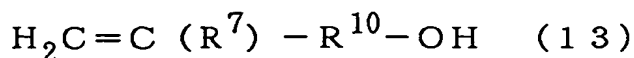
なお、一分子中に重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期に制限はないが、特にゴム的な性質を期待する場合には重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

(D-b) リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして、一分子中に重合性の低いアルケニル基および水酸基を有する化合物を反応させる方法。

【0069】

このような化合物としては特に限定されないが、一般式13に示される化合

物等が挙げられる。

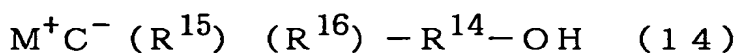


(式中、 $\text{R}^7$ および $\text{R}^{10}$ は上述したものと同様である。)

上記一般式(18)に示される化合物としては特に限定されないが、入手が容易であるということから、10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールが好ましい。

(D-c) 特開平4-132706号公報などに開示されるような方法で、原子移動ラジカル重合により得られる一般式3で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個に有するビニル系重合体のハロゲンを、加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

(D-d) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式3で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、一般式14に挙げられるような水酸基を有する安定化カルバニオンを反応させてハロゲンを置換する方法。

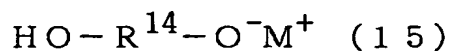


(式中、 $\text{R}^{14}$ 、 $\text{R}^{15}$ および $\text{R}^{16}$ は上述したものと同様である。)

(D-e) 原子移動ラジカル重合により得られる一般式3で表される炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、例えば亜鉛のような金属単体あるいは有機金属化合物を作用させてエノレートアニオンを調製し、しかる後にアルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0070】

(D-f) 重合体末端のハロゲン、好ましくは一般式3で表されるハロゲンを少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式15等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式16等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



(式中、 $\text{R}^{14}$ および $\text{M}^+$ は上述したものと同様である。)



(式中、 $R^{14}$ および $M^+$ は上述したものと同様である。)

本発明では(D-a)～(D-b)のような水酸基を導入する方法にハロゲンが直接関与しない場合、制御がより容易である点から(D-b)の方法がさらに好ましい。

#### 【0071】

また(D-c)～(D-f)のような炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合は、制御がより容易である点から(D-f)の方法がさらに好ましい。

#### <ヒドロシリル化反応>

上記のように製造されたアルケニル基を末端に有する重合体に対し、加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物でヒドロシリル化反応を行うことにより、重合体末端にヒドロシリル基を導入することができる。

#### 【0072】

加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式17で示される化合物が挙げられる。”



(式中、 $R^1$ および $R^2$ は、いずれも炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、または炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')$ <sub>3</sub>Si- ( $R'$ は炭素数1～20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^1$ または $R^2$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y''$ は水酸基以外の加水分解性基を示す。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0～19の整数である。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足するものとする。)

この内、 $m=0$ のものが好ましい。

#### 【0073】

$Y''$ としては、限定はされないが、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基、ハロゲン基、水素等が挙げられる。この内では、ハロゲン基が好ましい。

このようなケイ素化合物の更なる具体例としては、ジアルキルクロロシラン、特にジメチルクロロシランが好ましい。

## 【0074】

加水分解性基とヒドロシリル基を併せ持つケイ素化合物をアルケニル基を末端に有する重合体に対し反応させる量は特に限定されない。ヒドロシリル基を一つだけ有する化合物を用いる場合は、アルケニル基に対し等量で構わないが、ヒドロシリル基を複数有する化合物を用いる場合は、ヒドロシリル化反応によりカップリングしてしまう可能性があるため、過剰量用いるのが好ましい。

## 【0075】

ヒドロシリル化反応をより迅速に進めるために、ヒドロシリル化触媒が添加される。このようなヒドロシリル化触媒としては、有機過酸化物やアゾ化合物等のラジカル開始剤、および遷移金属触媒が挙げられる。

ラジカル開始剤としては特に制限はなく各種のものを用いることができる。例示するならば、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3-ヘキシン、ジクミルペルオキシド、*t*-ブチルクミルペルオキシド、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(*t*-ブチルペルオキシ)イソプロピルベンゼンのようなジアルキルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、*p*-クロロベンゾイルペルオキシド、*m*-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシドのようなジアシルペルオキシド、過安息香酸-*t*-ブチルのような過酸エステル、過ジ炭酸ジイソプロピル、過ジ炭酸ジ-2-エチルヘキシルのようなペルオキシジカーボネート、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサン、1,1-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサンのようなペルオキシケタール等が挙げられる。

## 【0076】

また、遷移金属触媒としては、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体、白金-オレフィン錯体、白金

(0) -ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体が挙げられる。白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{IrCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{TiCl}_4$ 等が挙げられる。これらの触媒は単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもかまわない。触媒量としては特に制限はないが、(A)成分のアルケニル基1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$ molの範囲で用いるのが良く、好ましくは $10^{-3} \sim 10^{-6}$ molの範囲で用いるのがよい。 $10^{-8}$ molより少ないと硬化が十分に進行しない。またヒドロシリル化触媒は高価であるので $10^{-1}$ mol以上用いないのが好ましい。

#### 【0077】

ヒドロシリル化反応には、無溶媒でも溶媒を用いても構わない。溶媒としては、炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒、エステル系溶媒等の一般的な有機溶媒を用いることができるが、アミン系やホスフィン系等の遷移金属への配位性を持つものは、遷移金属触媒を用いる場合に触媒活性を低下させる可能性があるので好ましくない。

ヒドロシリル化反応の反応温度は特に限定されないが、通常は $0 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $20 \sim 150^\circ\text{C}$ 、最も好ましくは $40 \sim 120^\circ\text{C}$ で行われる。

#### <加水分解反応>

上記のようにして製造された重合体末端のシリル基の水酸基以外の加水分解性基含有を加水分解するとシラノール基に変換することができる。

#### 【0078】

加水分解性基が水素である場合には、限定はされないが、公知の方法を用いて行えばよく、例えば、 $\text{Pd}/\text{C}$ 触媒存在下、緩衝溶液とともに反応させる (J. Org. Chem., 31, 885 (1966)), あるいは、白金触媒下、緩衝溶液と反応させる方法等を用いることが出来る。

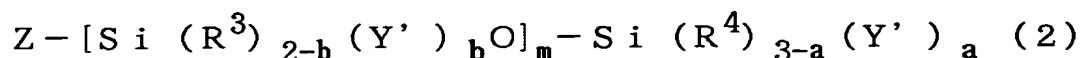
加水分解性基がハロゲン基、特に塩素である場合には、限定はされないが、加水分解は一般に $0 \sim 60^\circ\text{C}$ において、好ましくは、発生する塩酸を中和するために使用される重炭酸ナトリウムのような塩基の存在下で行われる。

#### <<加水分解性シリル基の導入>>

少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体 (I) に、加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物を反応させることにより、少なくとも一つの末端に末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体が製造される。

【0079】

加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物としては、限定はされないが、下記一般式2で示される化合物が挙げられる。



(式中、 $R^3$ および $R^4$ は、いずれも炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')$ <sub>3</sub>Si- $(R')$ は炭素数1~20の1価の炭化水素基であって、3個の $R'$ は同一であってもよく、異なってもよい)で示されるトリオルガノシロキシ基を示し、 $R^3$ または $R^4$ が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。 $Y'$ は水酸基以外の加水分解性基を示す。 $Z$ は炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基、または炭素数7~20のアラルキル基、または $(R')$ <sub>3</sub>Si- $(R')$ は上記と同じ)あるいは、水酸基以外の加水分解性基を示す。 $a$ は0, 1, 2, または3を、また、 $b$ は0, 1, または2を示す。 $m$ は0~19の整数である。ただし、 $Z$ が加水分解性基の場合、 $a + mb \geq 1$ であることを満足し、 $Z$ が加水分解性基でない場合、 $a + mb \geq 2$ であることを満足するものとする。)

一般式2における加水分解性基 ( $Y'$  及び  $Z$ ) としては、限定はされないが、ケトオキシモ基、アシロキシ基、アルコキシ基、アミド基、アミノキシ基、アミノ基、アルケノキシ基からなる群から選ばれることが好ましい。

【0080】

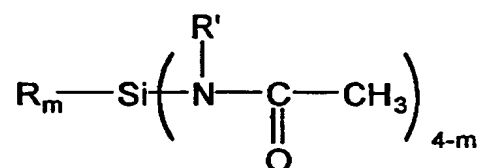
加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物としては、限定はされないが、さらに具体的には、メチルトリスメチルエチルケトオキシモシラン、ビニルトリスメチルエチルケトオキシモシラン等のオキシモシラン類、メチルトリスアセトキシシラン、エチルトリスアセトキシシラン、ビニルトリスアセトキシシラン等のアセトキシシラン類、メチルトリスメトキシシラン、エチルトリス



メトキシシラン、ビニルトリスメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のアルコキシシラン類、下式で示されるようなアミドシラン類、下式で示されるようなアミノキシシロキサン類、メチルトリスシクロヘキシルアミノシラン等のアミノシラン類、メチルトリスイソプロペノキシシラン等のアルケノキシシラン類、下式で示されるような環状アミノキシシロキサン類等が挙げられる。

【0081】

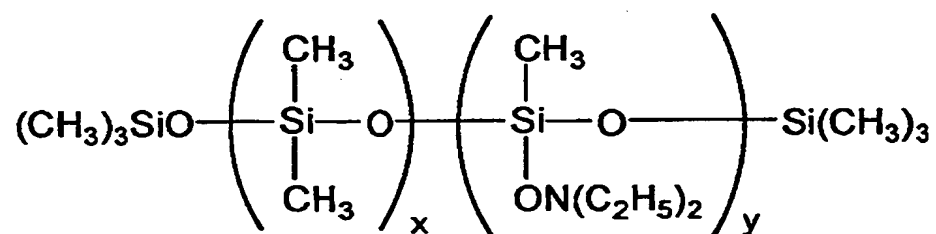
【化4】



Rはメチル基、エチル基、ビニル基等。R' はメチル基、エチル基等。  
mは0、1、2。

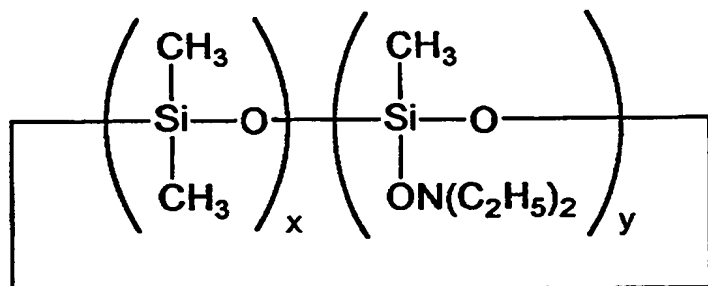
【0082】

【化5】



【0083】

【化 6】



【0084】

この反応は、通常実施されている脱アルコール縮合反応等の条件により行えばよい。その反応条件はシラノール基及び加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物の置換基の種類によって変わるが、一般的に好ましい反応温度は0～100℃であり、更に好ましくは20～80℃である。また、好ましい反応時間は1～20時間であり、更に好ましくは2～8時間である。反応時の圧力は常圧、加圧及び減圧のいずれの状態であってもよいが、装置が簡単であり製造操作が容易であることから常圧とすることが好ましい。また、反応は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

【0085】

前記製造方法では、1モルのシラノール基に対して、ケイ素原子に結合した加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物1モルが反応することが好ましい。副反応を抑えるためには、加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物が過剰（より好ましくは大過剰）となる条件下で反応を行うことが好ましい。具体的には、シラノール基と1モルの加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物とのモル比が1：3以上（より好ましくは1：5以上）となる条件下で反応を行うことが好ましい。

【0086】

尚、この反応は触媒の非存在下で行うことが好ましいが、通常使用されるエステル交換触媒等を用いて反応を促進させてもよい。この触媒としては、Ti(OEt)<sub>4</sub>、Ti(Obu)<sub>4</sub>、Ti(OPr)<sub>4</sub>、SnO、Sn(COO)<sub>2</sub>、Bu<sub>2</sub>SnO、Bi(OH)<sub>3</sub>、Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O、

$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ 、 $Pb(C_6H_5COO)_2 \cdot H_2O$ 、 $PbO$ 、 $Sn_2O_3$ 、 $Al(CH_3COO)_3$ 、 $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ 、 $Cd(CH_3COO)_2$ 、 $Cd(COO)_2$ 、ジブチルスズラウレート、ジブチルスズジマレエート、ジブチルチンチオカルボキシレート、ジオクチルスズマーカプチド及びスタナスオクトエートオクテン酸鉛等の有機金属系触媒、トリエチレンジアミン、テトラメチルグアニジン、2-(ジメチルアミノメチル)フェノール、N, N, N', N'-テトラメチルヘキサ-1, 6-ジアミン、1, 8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセン-7、p-トルエンスルホン酸及び三フッ化酢酸等が挙げられる。このうち、p-トルエンスルホン酸又は三フッ化酢酸を用いることが好ましい。これらの触媒を使用する場合、その使用量はシラノール基及び加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物の合計量に対して0.1~5重量%とすることが好ましい。

【0087】

また、上記反応は無溶剤で行うことが好ましいが、反応を制御しやすくしたり、反応液の粘度を低減させたりする等の目的で有機溶媒を使用してもよい。この有機溶媒としては、原料及び生成物を溶解可能であり且つ反応条件下で不活性であるものを用いればよく、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキサン及びミネラルスピリッツ等が好適である。

<<硬化性組成物>>

本発明の末端に少なくとも1つ加水分解性シリル基を有するビニル系重合体は、加水分解性シリル基の縮合反応を利用して硬化性組成物に用いることができる。以下の説明において、本発明の末端に少なくとも1つ加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を重合体(II)と表わすことがある。

【0088】

本発明の組成物を硬化させるにあたっては縮合触媒を使用してもしなくてもよい。縮合触媒としてはテトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレエート、ジ

ブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2，4，6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1，3-ジアザビシクロ（5，4，6）ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒1種または2種以上を必要に応じて用いればよい。使用量は末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体に対し、0～10重量%で使用するのが好ましい。加水分解性基Yとしてアルコキシ基が使用される場合は、この重合体のみでは硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

## 【0089】

接着促進剤は、本発明による重合体自体がガラス、ガラス以外のセラミック類、金属等に対して接着性を有していたり、各種プライマーを使用することにより広範囲の材料に対して接着させることが可能であるので必ずしも必要ではないが、各種基材、部品、支持体、被着体に対する安定的な接着性を得るために用いるのが好ましい。

## 【0090】

接着促進剤としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシノール、アルキルフェノール、変性フェノール（たとえば、カシューオイル変性フェノール、トールオイル変性フェノールなど）などのフェノール系化合物とホルマリン、パラホルムアルデヒドなどのアルデヒド系化合物との反応により得られるレゾール型またはノボラック型のフェノール樹脂；硫黄；ビスフェノ

ールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAプロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのエポキシ樹脂；テトラブチルチタネートなどのアルキルチタネート類、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ポリイソシアネート； $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)- $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物； $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物； $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にメルカプト基と架橋性シリル基有する化合物； $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中にイソシアナート基と架橋性シリル基有する化合物；上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物あるいは一分子中にイソシアナート基と架橋性シリル基有する化合物の反応物； $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -(メタ)アクリロキシプロピルメチルジメトキシシランなどのような一分子中に(メタ)アクリロキシ基と架橋性シリル基有する化合物と上記のような一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物の反応物；などが挙げられる。これらは単独で使用しても2種類以上併用しても良い。なかでも物性および接着性の制御が比較的容易な一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にメルカプト基

と架橋性シリル基有する化合物、一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にエポキシ基と架橋性シリル基有する化合物の反応物、一分子中に(メタ)アクリロキシ基と架橋性シリル基有する化合物と一分子中にアミノ基と架橋性シリル基有する化合物の反応物などのような一分子中に窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物が好ましい。接着性の高さから、上記の窒素、酸素、硫黄原子のうちの少なくとも一つを有する有機基が、アミノ基、イソシアネート基あるいはこれらが反応することにより生成する基である、一分子中に窒素原子を有する有機基と架橋性シリル基を有する化合物がさらに好ましい。

## 【0091】

上記接着促進剤は、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0.01から20重量部使用されるのが好ましい。0.01重量部では接着性の改善効果が発現しにくく、20重量部越えると硬化物の物性に悪影響を与える。接着促進剤の添加量は、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.5~5重量部である。

## 【0092】

硬化性組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げて伸びを出したりして物性を制御するために、物性調整剤を用いることができる。物性調整剤としては例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシランなどのアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシランなどのアルキルイソプロペノキシシラン類；ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシランなどの各種シランカップリング剤、シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が必要に応じて添加される。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0~20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。

## 【0093】

硬化性組成物の硬化速度を速めたり、遅らせたりするために硬化性調整剤を

、また貯蔵中の増粘を抑えるために貯蔵安定性改良剤を添加することができる。硬化性調整剤あるいは貯蔵安定性改良剤としては、メタノール、エタノールなどのアルコール類；オルトギ酸メチルナドノオルトエステル類；テトラエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシランなどの架橋性シリル基有する化合物；2-エチルヘキサン酸などのカルボン酸類などが挙げられる。架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体100重量部に対し、0～20重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。

#### 【0094】

本発明の硬化性組成物には、用途に応じて各種の充填材を配合することができる。充填材としてはフュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンプラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材が使用できる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンプラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材をビニル系重合体100重量部に対して1～100重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を、ビニル系重合体100重量部に対して5～200重量部の範囲で使用すれば好ましい結果が得られる。これら充填材は1種類で使用してもよいし、2種類以上混合使用してもよい。

#### 【0095】

本発明において、可塑剤を充填剤と併用して使用すると硬化物の伸びを大きくできたり、多量の充填剤を混入できたりするのでより有効である。該可塑剤としては物性の調製、性状の調節等の目的により、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ブチルベンジルフ

タレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等を単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

## 【0096】

可塑剤量は、末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体100重量部に対し、0～100重量部の範囲で使用すると好ましい結果が得られる。

本発明における配合組成物では充填剤、可塑剤、縮合触媒が主に使用されるが、フェノール樹脂、硫黄、シランカップリング剤、などの接着付与剤；シランール基または加水分解性基を含有するポリシロキサンなどの変成剤；紫外線硬化性樹脂等のタックおよび耐候性改良剤、顔料、老化防止剤、紫外線吸収剤などのような添加剤も任意に使用してよい。

## 【0097】

垂れ防止材としては水添ヒマシ油誘導体；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられるが、使用目的または充填材、補強材等の配合によっては不要な場合がある。

着色剤としては必要に応じて通常の無機顔料、有機顔料、染料等が使用できる。

## 【0098】

物性調製剤としては各種シランカップリング剤、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、*n*-プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロ



ピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-( $\beta$ -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が必要に応じて添加される。前記物性調製剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。

## 【0099】

本発明の硬化性組成物には、加水分解性シリル基を有する他の重合体を添加しても構わない。加水分解性シリル基を有する他の重合体としては、限定はされないが、ポリシロキサン系重合体、ポリエーテル系重合体、炭化水素系重合体（ポリイソブチレン等）等が挙げられる。

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿気により硬化する1成分型として調整してもよく、また、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。

## 【0100】

本発明の末端にシラノール基を有するビニル系重合体を主成分とする硬化性組成物の性状としては、重合体の分子量と主鎖骨格に応じて、ゴム状のものから樹脂状のものまで幅広く作成することができる。従ってこの組成物はシーリング材や接着剤、弾性接着剤、粘着剤、塗料、粉体塗料、発泡体、電気電子用ポッティング剤、フィルム、ガasket、各種成形材料等に利用することができる。

## 【0101】

重合体（II）含有組成物をシーリング材組成物として用いる場合、重合体（II）の分子量（重量平均分子量）は、1000～1000000であることが好ましい。

本発明の硬化性組成物をシーリング材組成物として用いる場合に、機械物性の調整を目的として添加できる充填材をさらに詳しく述べると、フュームドシ

リカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材が使用できる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を架橋性シリル基を有するビニル系重合体 100 重量部に対して 1～200 重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を、架橋性シリル基を有するビニル系重合体 100 重量部に対して 1～200 重量部の範囲で添加すれば好ましい結果が得られる。これら充填材は 1 種類で使用してもよいし、2 種類以上混合使用してもよい。

#### 【0102】

また物性および粘度の調整のために添加できる可塑剤をさらに詳しく述べると、ジブチルフタレート、ジヘブチルフタレート、ジ（2-エチルヘキシル）フタレート、ジイソデシルフタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；ポリエリレングリコール、ポリプロピレングリコールあるいはこれらの水酸基を変換したポリエーテル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等が挙げられ、これらを単独、または2種以上混合して使用することができるが、必ずしも必要とするものではない。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。可塑剤量は、架橋性シリル基を有するビニル系重合体 100 重量部に対して 0～100 重量部の範囲で

添加すれば好ましい結果が得られる。

【0103】

本発明のシーリング材組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空気中の湿分を吸収することにより硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。取り扱いが容易で、施工時のミスも少ない1成分型がより好ましい。

【0104】

重合体（I I）含有組成物を粘着剤用組成物として用いる場合、重合体（I I）のTgは、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましく、また、その分子量（重量平均分子量）は、 $1000\sim 1000000$ であることが好ましい。また、基材との粘着性をより向上させるためには、酸基含有モノマーを共重合することが好ましい。

【0105】

本発明の硬化性組成物を粘着剤組成物として用いる場合、ビニル系重合体を主成分とするものであるため、粘着付与樹脂を添加する必要は必ずしもないが、必要に応じて、各種のものを使用することができる。具体例を挙げるならば、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂等である。

【0106】

作業性を調節するために用いる溶剤についてさらに詳しく述べると、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブ等のエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤等が挙げられる。それらの溶剤は重合体の製造時に用いてもよい。

【0107】

可塑剤としては、特に限定はされないが、例えば、液状ポリブテン、鉱油、

ラノリン、液状ポリイソプレンおよび液状ポリアクリレートなどを挙げる事ができる。充填剤としては、特に限定はされないが、例えば、亜鉛華、チタン白、炭酸カルシウム、クレーおよび各種顔料などを挙げる事ができる。老化防止剤としては、特に限定はされないが、例えば、ゴム系酸化防止剤（フェノール系、アミン系）および金属ジチオカルバメートなどを挙げる事ができる。以上に挙げた粘着性付与剤、可塑剤、充填剤および老化防止剤は、各々について、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

## 【0108】

前記粘着剤組成物はテープ、シート、ラベル、箔等に広く適用することができる。例えば、合成樹脂製または変成天然物製のフィルム、紙、あらゆる種類の布、金属箔、金属化プラスチック箔、アスベストまたはガラス繊維布などの基質材料に溶剤型、エマルション型またはホットメルト型等の形で前記粘着剤組成物を塗布し、湿気または水分に暴露し、常温硬化または加熱硬化させればよい。

## 【0109】

重合体（II）含有組成物を塗料用組成物として用いる場合には、塗膜の硬度が要求されるため、ある程度の架橋密度が必要となる。そのため、塗料用途に用いられる重合体（II）としては、架橋性シリル基価が20～200程度のものが好ましい。すなわち、架橋性シリル基を有する単量体を共重合しない場合には、重合体（II）の数平均分子量は、500～5000程度が好ましい。ただし、数平均分子量が5000より大きいものでも、架橋性シリル基を有する単量体を共重合することにより用いることができる。塗料用途に用いられる重合体（II）のTgとしては、-30℃～100℃が好ましく、-10℃～60℃がより好ましい。用いるビニル系単量体（b）の種類と割合を調整することにより、希望のTgを有する重合体を合成することができる。また、重合体（II）含有組成物を塗料用組成物として用いる場合、重合体（II）に加えて、従来公知の架橋性シリル基を有する低分子化合物、従来公知の架橋性シリル基を有するポリマー、従来公知の塗料用樹脂などが含まれていてもよい。

## 【0110】

本発明の接着性硬化性組成物をハイソリッドの塗料用組成物として用いる場合、架橋性シリル基価の高いビニル系重合体を得る方法として好ましい方法に、製造方法が簡便であることから一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を他のビニル系モノマーと共重合させる方法も挙げられる。これらを用いれば塗料のハイソリッド化が可能となる。

## 【0111】

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物の中でも、特に架橋性シリル基がアルコキシシリル基である化合物がコストや安定性の面で好ましく、例えば、

$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$  が特に好ましい。これらの化合物は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

## 【0112】

一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物と、他のビニル系モノマーの共重合比としては特に制限はないが、同化合物は全重合組成中、1～50モル%、好ましくは2～40モル%、さらに好ましくは3～30モル%がよい。一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物の量が1モル%未満であると硬化が不十分となり、50モル%を越えると、貯蔵安定性が悪くなる。

## 【0113】

この塗料用組成物には必要に応じて、ポリエステル、エポキシ、アクリル等の樹脂、着色助剤、流展剤や消泡剤、帯電防止剤などの添加剤が、接着性硬化性組成物として述べた添加剤に加えてを添加することができる。この塗料用組成物に用いる着色剤についてさらに詳しく述べると、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、酸化クロム等の無機顔料、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機顔料などが挙げられる。これらの添加物の配合割合は必要特性に

応じて適宜選択することができ、また、混合して用いることも可能である。

架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に、硬化触媒や添加剤を必要に応じて添加し、被塗物に塗装した後、硬化させれば、均一な塗膜を得ることができる。架橋性シリル基の加水分解および／あるいは縮合は室温で進行するので、硬化の際に加熱する必要はないが、硬化促進のために加熱してもよい。加熱温度は20～200℃、好ましくは50～180℃である。

#### 【0114】

本発明の塗料用組成物は、溶剤系あるいは水系塗料として用いることができる。また、主成分であるビニル系重合体から揮発分を留去し、所望の配合物を添加した後に配合物を微粉碎し、粉体塗料として使用することも可能である。

本発明の硬化性組成物をハイソリッド化が可能でかつ弾性的な性質に優れた塗料用組成物として用いる場合、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖末端にあるのが好ましいが、架橋点間分子量を調節するために一分子中に重合性のアルケニル基と架橋性シリル基を併せ持つ化合物を少量、共重合させることにより分子鎖中異に架橋性シリル基を導入してもかまわない。

$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ などを例示することができる。これらの化合物は単独で用いても、2種類以上を混合して用いてもよい。

この塗料用組成物には必要に応じて、ポリエステル、エポキシ、アクリル等の樹脂、着色助剤、流展剤や消泡剤、帯電防止剤などの添加剤が、接着性硬化性

組成物として述べた添加剤に加えてを添加することができる。この塗料用組成物に用いる着色剤についてさらに詳しく述べると、二酸化チタン、カーボンブラック、酸化鉄、酸化クロム等の無機顔料、フタロシアニン系、キナクリドン系等の有機顔料などが挙げられる。これらの添加物の配合割合は必要特性に応じて適宜選択することができ、また、混合して用いることも可能である。

架橋性シリル基を有するビニル系重合体に、硬化触媒や添加剤を必要に応じて添加し、被塗物に塗装した後、硬化させれば、均一な塗膜を得ることができる。架橋性シリル基の加水分解および／あるいは縮合は室温で進行するので、硬化の際に加熱する必要はないが、硬化促進のために加熱してもよい。加熱温度は20～200℃、好ましくは50～180℃である。

本発明の塗料用組成物は、溶剤系あるいは水系塗料として用いることができる。また、主成分であるビニル系重合体から揮発分を留去し、所望の配合物を添加した後に配合物を微粉碎し、粉体塗料として使用することも可能である。

#### 【0115】

重合体（II）含有組成物を接着剤用組成物として用いる場合、重合体（II）の分子量（重量平均分子量）は、1000から1000000であることが好ましい。この重合体（II）を、従来公知の縮合硬化剤など組み合わせることにより、一液型もしくは二液型接着剤として用いることができる。重合体

（I）含有組成物を接着剤用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、従来公知の、粘着性付与剤、カップリング剤、揺変剤、無機充填剤および安定剤などの添加剤が含まれていてもよい。粘着性付与剤としては、特に限定されないが、例えば、テルペン樹脂、フェノール樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂などを挙げることができる。カップリング剤としては、特に限定はされないが、シランカップリング剤、チタンカップリング剤などが挙げられる。無機充填剤としては、特に限定はされないが、例えば、カーボンブラック、チタン白、炭酸カルシウム、クレーなどを挙げることができる。揺変剤としては、特に限定されないが、エアロジル、ディスパロン等が挙げられる。安定剤としては、特に限定はされないが、例えば、例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐加水分解安定剤などを挙げ

ることができる。以上に挙げた粘着性付与剤、カップリング剤、揺変剤、無機充填剤および安定剤は、各々について、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

# 【0116】

上記接着剤の用途としては、特に限定はされないが、例えば、食品包装用接着剤、靴・履物用接着剤、美粧紙用接着剤、木材用接着剤、構造用（自動車、浄化槽、住宅）接着剤、磁気テープバインダー、繊維加工用バインダー、繊維処理剤などが挙げられる。重合体（I I）含有組成物を人工皮革用及び／または合成皮革用組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、人工皮革や合成皮革に用いられる従来公知の化合物をすべて用いることができる。たとえば、鎖長伸長剤、溶剤などである。その他、必要に応じて、縮合触媒、促進剤、顔料、染料、界面活性剤、繊維柔軟剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、防かび剤、無機充填剤、有機充填剤、艶消し剤、消泡剤なども使用できる。

# 【0117】

この組成物は、人工皮革に、また、乾式法の合成皮革や湿式法の合成皮革に用いることができる。重合体（I I）含有組成物を印刷インキ組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、印刷インキに用いられる従来公知の化合物を総て用いる事ができる。たとえば、溶剤等である。溶剤としては、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、MEK、MIBK、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサンなどのエーテル類、セロソルブアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類を、1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。その他、必要に応じて、縮合触媒、促進剤、顔料等の着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤などが使用できる。また、印刷インキ組成物の製造において、必要であれば、ニトロセルロース、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリアミド、アクリル酸エステル系ポリマー等を混合することはさしつかえない。



## 【0118】

重合体（I I）含有組成物を床材用樹脂組成物として用いる場合、この組成物中には、必要に応じて、床材用樹脂組成物に用いられる従来公知の化合物を総て用いることができる。たとえば、溶剤などである。溶剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、アセトン、MEK、MIBK、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、クロルベンゼン、トリクレン、パークレン等のハロゲン化炭化水素、THF、ジオキサンなどのエーテル類、セロソルプアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類等の1種もしくは2種以上を用いることができる。その他、必要に応じて、縮合触媒、促進剤、可塑剤、粘着性付与剤、顔料等の着色剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、加水分解防止剤、充填剤、消泡剤などを使用することができる。

## 【0119】

上記床材用樹脂組成物の用途としては、特に限定はされないが、例えば、船舶や建物の床材、塗膜防水材、シート防水材、吹き付け防水材、シーリング材、人工芝などの接着剤、道路舗装用アスファルト改質材、テニスコート・陸上競技場の弾性舗装材、塗り床材コンクリート保護膜などが挙げられる。

重合体（I I）含有組成物を発泡組成物として用いる場合、重合体（I I）の分子量（重量平均分子量）は、1000～1000000であることが好ましい。

## 【0120】

重合体（I I）含有組成物を発泡組成物として用いる場合、水、界面活性剤（例えば、シリコン系、非イオン系、イオン系等）、添加剤（例えば、難燃剤、抗微生物剤、着色剤、充填剤、安定剤等）、発泡剤などが含まれていてもよい。

## 【0121】

## 【実施例】

以下にこの発明を実施例に基づき説明するが、この発明は、下記実施例に限定されるものではない。

## 製造例1

末端にハロゲンを有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の合成

50 ml フラスコに臭化第一銅0.63 g (4.4 mmol)、ペンタメチルジエチレントリアミン0.76 g (4.4 mmol)、アセトニトリル5 ml、2,5-ジブロモアジピン酸ジエチル1.6 g (4.4 mmol)、アクリル酸ブチル44.7 g (349 mmol)を仕込み、凍結脱気をおこなった後、窒素雰囲気下で70℃7時間反応させた。活性アルミナのカラムを通して銅触媒を除去精製することにより末端にBr基を有する重合体を得た。得られた重合体の数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）で10700、分子量分布1.15であった。

末端にアルケニル基を有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）の合成

窒素雰囲気下、200 ml フラスコに上記で得た末端にハロゲンを有するポリ（アクリル酸-n-ブチル）35 g、ペンテン酸カリウム2.2 g (16.1 mmol)、DMAc 35 mLを仕込み、70℃で4時間反応させた。反応混合液中の未反応のペンテン酸カリウムおよび生成した臭化カリウムを水抽出精製により除去した。この重合体と等重量の珪酸アルミ（協和化学製：キョーワード700PEL）をトルエンに混合し、100℃で攪拌した。4時間後、珪酸アルミを濾過し、濾液の揮発分を減圧下加熱して留去することによって重合体を精製し、末端にアルケニル基を有する重合体を得た。得られた重合体の粘度は43 Pa・sであり、数平均分子量はGPC測定（移動相クロロホルム、ポリスチレン換算）で11300、分子量分布1.12であった。また<sup>1</sup>H-NMR分析より求めた重合体1分子あたりのアルケニル基の個数は1.82個であった。

【0122】

## 【発明の効果】

本発明の、末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体は、好ましくはリビングラジカル重合、特に好ましくは原子移動ラジカル重合を利用することにより製造されるので、官能化率が高く、分子量分布が狭い等のように構造がよく制御される。従って通常のラジカル重合により製造される、同等の分子

量を有する重合体に比較して粘度が低く、硬化性組成物として用いる際に、取扱いが容易であると期待される。さらに、反応性の高いケトオキシモ基やアシロキシ基等の架橋性シリル基末端重合体が導入されるので、硬化性の高い組成物を与えることができる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 本発明においては、構造が良く制御された、少なくとも一つの末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体を提供し、その重合体を用いた硬化性組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の末端に加水分解性シリル基を有するビニル系重合体は、少なくとも一つの末端にシラノール基を有するビニル系重合体（I）に、加水分解性の基を2つ以上有するケイ素化合物を反応させることにより製造される。この方法により、様々な種類の加水分解性のシリル基の導入が可能になる。更に、この重合体は、好ましくはリビングラジカル重合、特に好ましくは原子移動ラジカル重合を利用することにより製造され、官能化率が高く、分子量分布が狭い等のように構造がよく制御される。従って通常のラジカル重合により製造される、同等の分子量を有する重合体に比較して粘度が低く、硬化性組成物として用いる際に、取扱いが容易であると期待される。

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000941]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社

【書類名】

職権訂正データ

【訂正書類】

特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000000941

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

【氏名又は名称】

鐘淵化学工業株式会社